

TRAITE DE OPERATION EN MATIERE BREVETS

PCT

NOTIFICATION D'ELECTION

(règle 61.2 du PCT)

Expéditeur: le BUREAU INTERNATIONAL

Destinataire:

Assistant Commissioner for Patents
United States Patent and Trademark
Office
Box PCT
Washington, D.C.20231
ETATS-UNIS D'AMERIQUE

en sa qualité d'office élu

Date d'expédition (jour/mois/année)
18 octobre 2000 (18.10.00)

Demande internationale no
PCT/FR00/00378

Référence du dossier du déposant ou du mandataire
90581C4W

Date du dépôt international (jour/mois/année)
15 février 2000 (15.02.00)

Date de priorité (jour/mois/année)
15 février 1999 (15.02.99)

Déposant

WELTROWSKI, Marek etc

1. L'office désigné est avisé de son élection qui a été faite:

☒ dans la demande d'examen préliminaire international présentée à l'administration chargée de l'examen préliminaire international le:

12 septembre 2000 (12.09.00)

☐ dans une déclaration visant une élection ultérieure déposée auprès du Bureau international le:

2. L'élection ☒ a été faite

☐ n'a pas été faite

avant l'expiration d'un délai de 19 mois à compter de la date de priorité ou, lorsque la règle 32 s'applique, dans le délai visé à la règle 32.2b).

Bureau international de l'OMPI
34, chemin des Colombettes
1211 Genève 20, Suisse

no de télécopieur: (41-22) 740.14.35

Fonctionnaire autorisé

Kiwa Mpay

no de téléphone: (41-22) 338.83.38

TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE BREVETS

PCT

NOTIFICATION DE L'ENREGISTREMENT
D'UN CHANGEMENT(règle 92bis.1 et
instruction administrative 422 du PCT)

Expéditeur: le BUREAU INTERNATIONAL

Destinataire:

HENNION, Jean-Claude
Cabinet Beau de Loménie
27bis, rue du Vieux-Faubourg
F-59800 Lille
FRANCE

Date d'expédition (jour/mois/année) 09 novembre 2000 (09.11.00)	NOTIFICATION IMPORTANTE
Référence du dossier du déposant ou du mandataire 90581C4W	
Demande internationale no PCT/FR00/00378	Date du dépôt international (jour/mois/année) 15 février 2000 (15.02.00)

1. Les renseignements suivants étaient enregistrés en ce qui concerne:

☐ le déposant ☐ l'inventeur ☒ le mandataire ☐ le représentant commun

Nom et adresse

HENNION, Jean-Claude
Cabinet Beau de Loménie
37, rue du Vieux Faubourg
F-59800 Lille
FRANCE

Nationalité (nom de l'Etat)

Domicile (nom de l'Etat)

no de téléphone

03 20 63 28 30

no de télécopieur

03 20 63 28 75

no de téléimprimeur

2. Le Bureau international notifie au déposant que le changement indiqué ci-après a été enregistré en ce qui concerne:

☐ la personne ☐ le nom ☒ l'adresse ☐ la nationalité ☐ le domicile

Nom et adresse

HENNION, Jean-Claude
Cabinet Beau de Loménie
27bis, rue du Vieux-Faubourg
F-59800 Lille
FRANCE

Nationalité (nom de l'Etat)

Domicile (nom de l'Etat)

no de téléphone

(33-3)20 63 28 30

no de télécopieur

(33-3)20 63 28 75

no de téléimprimeur

3. Observations complémentaires, le cas échéant:

4. Une copie de cette notification a été envoyée:

☒ à l'office récepteur ☐ aux offices désignés concernés
☐ à l'administration chargée de la recherche internationale ☒ aux offices élus concernés
☒ à l'administration chargée de l'examen préliminaire international ☐ autre destinataire:
Bureau international de l'OMPI
34, chemin des Colombettes
1211 Genève 20, Suisse

no de télécopieur (41-22) 740.14.35

Fonctionnaire autorisé:

Philippe Bécamel

no de téléphone (41-22) 338.83.38

TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS

PCT

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

(article 18 et règles 43 et 44 du PCT)

Référence du dossier du déposant ou du mandataire 90581C4W	POUR SUITE A DONNER voir la notification de transmission du rapport de recherche internationale (formulaire PCT/ISA/220) et, le cas échéant, le point 5 ci-après	
Demande internationale n° PCT/FR 00/ 00378	Date du dépôt international (jour/mois/année) 15/02/2000	(Date de priorité (la plus ancienne) (jour/mois/année) 15/02/1999
Déposant UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE LILLE		

Le présent rapport de recherche internationale, établi par l'administration chargée de la recherche internationale, est transmis au déposant conformément à l'article 18. Une copie en est transmise au Bureau international.

Ce rapport de recherche internationale comprend 03 feuilles.

☒ Il est aussi accompagné d'une copie de chaque document relatif à l'état de la technique qui y est cité.

1. Base du rapport

- a. En ce qui concerne la langue, la recherche internationale a été effectuée sur la base de la demande internationale dans la langue dans laquelle elle a été déposée, sauf indication contraire donnée sous le même point.
- ☐ la recherche internationale a été effectuée sur la base d'une traduction de la demande internationale remise à l'administration.
- b. En ce qui concerne les séquences de nucléotides ou d'acides aminés divulguées dans la demande internationale (le cas échéant), la recherche internationale a été effectuée sur la base du listage des séquences :
- ☐ contenu dans la demande internationale, sous forme écrite.
- ☐ déposée avec la demande internationale, sous forme déchiffrable par ordinateur.
- ☐ remis ultérieurement à l'administration, sous forme écrite.
- ☐ remis ultérieurement à l'administration, sous forme déchiffrable par ordinateur.
- ☐ La déclaration, selon laquelle le listage des séquences présenté par écrit et fourni ultérieurement ne vas pas au-delà de la divulgation faite dans la demande telle que déposée, a été fournie.
- ☐ La déclaration, selon laquelle les informations enregistrées sous forme déchiffrable par ordinateur sont identiques à celles du listage des séquences présenté par écrit, a été fournie.

2. ☐ Il a été estimé que certaines revendications ne pouvaient pas faire l'objet d'une recherche (voir le cadre I).

3. ☐ Il y a absence d'unité de l'invention (voir le cadre II).

4. En ce qui concerne le titre,

- ☐ le texte est approuvé tel qu'il a été remis par le déposant.
- ☒ Le texte a été établi par l'administration et a la teneur suivante:

FIBRE PRESENTANT DES PROPRIETES DE COMPLEXATION AMELIOREES ET DES PROPRIETES ECHANGEUSES DE CATIONS

5. En ce qui concerne l'abrégé,

- ☒ le texte est approuvé tel qu'il a été remis par le déposant
- ☐ le texte (reproduit dans le cadre III) a été établi par l'administration conformément à la règle 38.2b). Le déposant peut présenter des observations à l'administration dans un délai d'un mois à compter de la date d'expédition du présent rapport de recherche internationale.

6. La figure des dessins à publier avec l'abrégé est la Figure n°

- ☐ suggérée par le déposant.
- ☐ parce que le déposant n'a pas suggéré de figure.
- ☐ parce que cette figure caractérise mieux l'invention.

☐ Aucune des figures n'est à publier.

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale No

PC 00/00378

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE

CIB 7 D06M15/03 D06M13/192 D21H17/24 D21H17/15 D21H17/43
C14C11/00 D06M16/00 D06M15/263

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 D06M D21H C14C

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	US 5 098 793 A (ROHRBACH RONALD P ET AL) 24 mars 1992 (1992-03-24) colonne 5, ligne 20 - ligne 30 colonne 6, ligne 64 - colonne 7, ligne 28 ---	1,4,6
A	TAO W Y ET AL: "FUMARIC ACID AS AN ADHESION PROMOTER IN RAYON/NYLON COMPOSITE FIBERS" TEXTILE RESEARCH JOURNAL, US, TEXTILE RESEARCH INSTITUTE. PRINCETON, N.J, vol. 63, no. 3, page 162-170 XP000360492 ISSN: 0040-5175 le document en entier --- -/--	1

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- *A* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- *E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- *L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- *O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- *P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

T document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

X document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

Y document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

Z document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

26 mai 2000

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

07/06/2000

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Blas, V

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	DENTER U ET AL: "VERFAHRENSTECHNISCHE MOTHODEN ZUR PERMANENT FIXIERUNG VON CYCLODEXTRINDERIVATEN AUF TEXTILEN OBERFLAECHEN" TEXTILVEREDLUNG, CH, THURGAUER TAGBLATT, WEINFELDEN, vol. 32, no. 1/02, page 33-39 XP000688236 ISSN: 0040-5310 le document en entier ---	1
A	DE 195 20 967 A (CONSORTIUM ELEKTROCHEM IND) 12 décembre 1996 (1996-12-12) cité dans la demande le document en entier ---	1
A	EP 0 488 294 A (MITSUBISHI RAYON CO) 3 juin 1992 (1992-06-03) le document en entier ---	10
A	EP 0 251 132 A (SHIBANAI ICHIRO) 7 janvier 1988 (1988-01-07) le document en entier -----	10

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres des familles de brevets

Demande internationale No

PCT 00/00378

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 5098793 A	24-03-1992	AUCUN	
DE 19520967 A	12-12-1996	AUCUN	
EP 0488294 A	03-06-1992	JP 2952613 B	27-09-1999
		JP 4245978 A	02-09-1992
		JP 4202854 A	23-07-1992
		US 5238682 A	24-08-1993
EP 0251132 A	07-01-1988	JP 63006196 A	12-01-1988
		AU 599669 B	26-07-1990
		AU 7472487 A	07-01-1988
		DE 3765029 D	25-10-1990

RAPPORT D'EXAMEN PRELIMINAIRE INTERNATIONAL

(article 36 et règle 70 du PCT)



Référence du dossier du déposant ou du mandataire 1H905810/0004W00	POUR SUITE A DONNER voir la notification de transmission du rapport d'examen préliminaire international (formulaire PCT/IPEA/416)	
Demande internationale n° PCT/FR00/00378	Date du dépôt international (jour/mois/année) 15/02/2000	Date de priorité (jour/mois/année) 15/02/1999
Classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois classification nationale et CIB D06M15/03		
Déposant UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES ... et al.		

1. Le présent rapport d'examen préliminaire international, établi par l'administration chargée de l'examen préliminaire international, est transmis au déposant conformément à l'article 36.
2. Ce RAPPORT comprend 6 feuilles, y compris la présente feuille de couverture.
 - ☒ Il est accompagné d'ANNEXES, c'est-à-dire de feuilles de la description, des revendications ou des dessins qui ont été modifiées et qui servent de base au présent rapport ou de feuilles contenant des rectifications faites auprès de l'administration chargée de l'examen préliminaire international (voir la règle 70.16 et l'instruction 607 des Instructions administratives du PCT).

Ces annexes comprennent 12 feuilles.

3. Le présent rapport contient des indications relatives aux points suivants:

- I ☒ Base du rapport
- II ☐ Priorité
- III ☐ Absence de formulation d'opinion quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle
- IV ☐ Absence d'unité de l'invention
- V ☒ Déclaration motivée selon l'article 35(2) quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle; citations et explications à l'appui de cette déclaration
- VI ☐ Certains documents cités
- VII ☐ Irrégularités dans la demande internationale
- VIII ☒ Observations relatives à la demande internationale

Date de présentation de la demande d'examen préliminaire internationale 12/09/2000	Date d'achèvement du présent rapport 09.05.2001
Nom et adresse postale de l'administration chargée de l'examen préliminaire international:  Office européen des brevets D-80298 Munich Tél. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d Fax: +49 89 2399 - 4465	Fonctionnaire autorisé Semino, D N° de téléphone +49 89 2399 7324 

**RAPPORT D'EXAMEN
PRÉLIMINAIRE INTERNATIONAL**

Demande internationale n° PCT/FR00/00378

I. Base du rapport

1. En ce qui concerne les **éléments** de la demande internationale (*les feuilles de remplacement qui ont été remises à l'office récepteur en réponse à une invitation faite conformément à l'article 14 sont considérées dans le présent rapport comme "initialement déposées" et ne sont pas jointes en annexe au rapport puisqu'elles ne contiennent pas de modifications (règles 70.16 et 70.17)*):

Description, pages:

1,2,10-15 version initiale

3-9,9a reçue(s) le 19/02/2001 avec la lettre du 16/02/2001

Revendications, N°:

1-10 reçue(s) le 19/02/2001 avec la lettre du 16/02/2001

2. En ce qui concerne la **langue**, tous les éléments indiqués ci-dessus étaient à la disposition de l'administration ou lui ont été remis dans la langue dans laquelle la demande internationale a été déposée, sauf indication contraire donnée sous ce point.

Ces éléments étaient à la disposition de l'administration ou lui ont été remis dans la langue suivante: , qui est :

- ☐ la langue d'une traduction remise aux fins de la recherche internationale (selon la règle 23.1(b)).
☐ la langue de publication de la demande internationale (selon la règle 48.3(b)).
☐ la langue de la traduction remise aux fins de l'examen préliminaire internationale (selon la règle 55.2 ou 55.3).

3. En ce qui concerne les **séquences de nucléotides ou d'acide aminés** divulguées dans la demande internationale (le cas échéant), l'examen préliminaire internationale a été effectué sur la base du listage des séquences :

- ☐ contenu dans la demande internationale, sous forme écrite.
☐ déposé avec la demande internationale, sous forme déchiffrable par ordinateur.
☐ remis ultérieurement à l'administration, sous forme écrite.
☐ remis ultérieurement à l'administration, sous forme déchiffrable par ordinateur.
☐ La déclaration, selon laquelle le listage des séquences par écrit et fourni ultérieurement ne va pas au-delà de la divulgation faite dans la demande telle que déposée, a été fournie.
☐ La déclaration, selon laquelle les informations enregistrées sous déchiffrable par ordinateur sont identiques à celles du listage des séquences Présenté par écrit, a été fournie.

4. Les modifications ont entraîné l'annulation :

- ☐ de la description, pages :

**RAPPORT D'EXAMEN
PRÉLIMINAIRE INTERNATIONAL**

Demande internationale n° PCT/FR00/00378

- ☐ des revendications, n°s :
☐ des dessins, feuilles :
5. ☒ Le présent rapport a été formulé abstraction faite (de certaines) des modifications, qui ont été considérées comme allant au-delà de l'exposé de l'invention tel qu'il a été déposé, comme il est indiqué ci-après (règle 70.2(c)) :

(Toute feuille de remplacement comportant des modifications de cette nature doit être indiquée au point 1 et annexée au présent rapport)
voir feuille séparée

6. Observations complémentaires, le cas échéant :

V. Déclaration motivée selon l'article 35(2) quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle; citations et explications à l'appui de cette déclaration

1. Déclaration

Nouveauté	Oui : Revendications 1-7 Non : Revendications 8-10
Activité inventive	Oui : Revendications 1-7 Non : Revendications 8-10
Possibilité d'application industrielle	Oui : Revendications 1-10 Non : Revendications

2. Citations et explications
voir feuille séparée

VIII. Observations relatives à la demande internationale

Les observations suivantes sont faites au sujet de la clarté des revendications, de la description et des dessins et de la question de savoir si les revendications se fondent entièrement sur la description :
voir feuille séparée

Concernant le point I

Base du rapport

1. Le présent rapport a été formulé abstraction faite des modifications suivantes, qui ont été considérées comme allant au-delà de l'exposé de l'invention tel qu'il a été déposé (article 34(2)(b) PCT):
 - a. l'introduction de la relation $2 < y < x - 2$ dans les revendications 7 et 8 et à la page 8, la divulgation originale impliquant $2 \leq y$ (au moins deux fonctions acide carboxylique ont subi une réaction) et $y \leq x - 1$ (au moins une fonction acide carboxylique n'a pas subi de réaction);
 - b. au début de la formule à la ligne 26 de la page 18, un crochet a été oublié;
 - c. l'introduction de l'expression 'n supérieur ou égal à 50' dans la revendication 8, cette valeur n'étant pas divulguée dans la demande comme déposée;
 - d. la citation du document US-A-5 098 793 à la page 3, le document divulguant une méthode de formation d'un film de résine à base de cyclodextrine obtenu de la réaction d'une cyclodextrine avec des acides **polycarboxyliques** activés (voir par exemple col. 6, l. 65).

Concernant le point V

Déclaration motivée selon la règle 66.2(a)(ii) quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle; citations et explications à l'appui de cette déclaration

1. Pertinence de l'état de la technique

- 1.1 Le document D1 (US-A-5 098 793) décrit (voir abrégé et revendication 1) une méthode de formation d'un film de résine à base de cyclodextrine obtenu de la réaction d'une cyclodextrine avec un réactif polyfonctionnel (par exemple un acide **polycarboxylique** activé) sur une surface solide (par exemple un matériau tissé, voir revendication 12 et col. 5, l. 30). Le film est obtenu par l'application d'une solution de la résine dans un solvant organique suivie par un séchage pour éliminer l'excès de la solution et le solvant (cf. col. 8, l. 51-57)
- 1.2 Le document D2 (Tao W. J. et al.: 'Fumaric acid as an adhesion promoter in rayon/nylon composite fibers' Textile Research Journal, US, Textile Research

Institute, Princeton, N.J., vol. 63, n. 3, p. 162-170) décrit (voir abrégé) l'utilisation de l'acide fumarique (dicarboxylique) comme promoteur d'adhésion des fibres composites rayonne/nylon. Les groupes carboxyliques de l'acide fumarique forment des liaisons du type amide avec les fonctions du type amine du nylon et des liaisons du type ester avec les fonctions du type hydroxyle de la rayonne.

- 1.3 Le document D3 (Denter U. et al.: 'Verfahrenstechnischen Methoden zur permanenten Fixierung von Cyclodextrinderivaten auf textilen Oberflächen' Textilveredlung, CH, Thurgauer Tegblatt, Weinfelden, vol. 32, n. 1/2, p. 33-39) décrit (voir abrégé) des méthodes de fixation de cyclodextrines à des surfaces textiles utilisant des groupes fonctionnels appropriés (voir Tableau 2).
- 1.4 Le document D4 (DE-A-19520967), qui a été reconnu dans la description, décrit une méthode de fixation de cyclodextrine utilisant des composés hétérocycliques.
- 1.5 Le document D5 (EP-A-0488294), qui a été reconnu dans la description, décrit une méthode de fixation de cyclodextrine à l'aide de siloxanes réactifs.
- 1.6 Le document D6 (EP-A-0251132) décrit (voir abrégé et revendication 1) une méthode de production de papier, dans laquelle des cyclodextrines et un agent insecticide sont ajoutés à un mélange de pulpe à papier et eau avant l'étape de séchage du procédé de production de papier.

2. Conclusions

- 2.1 Le procédé qui fait l'objet de la revendication 1 diffère de celui de D1, qui est considéré comme l'état de la technique le plus proche, en ce que, au lieu d'une application d'une solution d'un composant obtenu par réaction d'une cyclodextrine avec un acide polycarboxylique à la surface de la fibre, on réalise l'application d'un mélange solide d'une cyclodextrine avec un acide polycarboxylique, dont la réaction a lieu sur la surface de la fibre pendant le chauffage à une température comprise entre 150°C et 220°C successif à l'application.
Le procédé de la revendication 1 représente une alternative au procédé de D1, qui n'est ni divulguée ni suggérée dans l'état de la technique.

- 2.2 En plus, l'utilisation des acides polycarboxyliques pour la fixation de la cyclodextrine à une fibre ou à un matériau à base de fibres (revendication 1) est une alternative aux procédés connus de fixation (cf. D3-D5), qui n'a été ni divulguée ni suggérée dans l'état de la technique.
De la même façon, une fibre liée à au moins une molécule de cyclodextrine par réaction avec un acide polycarboxylique (revendication 7) n'a été ni divulguée ni suggérée dans l'état de la technique.
- 2.3 Les produits de la revendication 8 et des revendications 9-10 considérées comme dépendantes de la revendication 8 ne sont pas nouveaux au vu de la divulgation dans le document D1 (Article 33(2) PCT).

Concernant le point VIII

Observations relatives à la demande internationale

1. La revendication 8 n'est pas claire (article 6 PCT), n'étant pas claire la façon dont les fibre puissent être enrobées d'un copolymère réticulé lorsque les valeurs de n sont petites (par exemple $n=1$, voir aussi point I, par. 1.c).

réactifs.

Le document US 5 098 793 décrit des polymères obtenus par réaction de cyclodextrine avec un acide dicarboxylique activé. Ces polymères forment un film qui adhère à la surface d'un substrat qui peut être, par exemple, un substrat cellulosique. Ils ne comportent pas de fonction acide carboxylique résiduelles puisqu'ils proviennent d'acide dicarboxylique dont les deux fonctions acide carboxylique ont réagi.

Le document JP-A-06-322670 concerne une méthode de fixation utilisant une résine à base d'aminosilicone et/ou de polyuréthane.

10 Le document JP-A-02-127573 décrit une méthode de fixation à l'aide d'un polymère (Hercosett 57) obtenu par la réticulation d'un polyamide avec l'épichlorhydrine.

Le document JP-A-09-228144 décrit une méthode de fixation par incorporation des cyclodextrines ou leurs complexes d'inclusion dans la solution de filage des fibres chimiques.

Enfin, le document DE-A-4035378 décrit une méthode de fixation de cyclodextrine(s) ou de dérivés de cyclodextrine(s) à l'aide de réactifs porteurs de groupes diméthylol urée ou de dérivés de ces groupes qui réagissent à la fois avec un groupe hydroxyle de la cyclodextrine et un groupe fonctionnel de la fibre, liant ainsi la molécule de cyclodextrine à la fibre.

20 La présente invention propose une nouvelle méthode de fixation de cyclodextrine(s) ou de dérivés de cyclodextrine(s) qui permet de fixer de façon durable des molécules de cyclodextrine(s) ou de dérivés de cyclodextrine(s) sur une fibre ou un matériau à base de fibres, tel que, par exemple, un textile, quelle que soit la nature de la fibre ou du matériau à base de fibres considéré.

La présente invention concerne un procédé de traitement d'une fibre ou d'un matériau à base de fibres, tel que un fil, un matériau textile, tissé, tricoté ou non tissé, un papier, un cuir, ou un matériau à base de fibres de bois, en vue d'améliorer ses propriétés d'adsorption, qui se caractérise par les opérations successives suivantes sur ladite fibre ou ledit matériau : l'application d'un mélange solide de cyclodextrine(s) et/ou de dérivé(s) de

- 4 -

cyclodextrine(s) et/ou de leurs complexes d'inclusion, d'au moins un acide poly(carboxylique) et/ou d'au moins un anhydride d'acide poly(carboxylique) et éventuellement d'un catalyseur, le chauffage à une température comprise entre 150°C et 220°C, le lavage à l'eau et le séchage du produit ainsi obtenu.

5 Les complexes d'inclusion précités peuvent, par exemple, être formés d'un agent actif complexé par une molécule de cyclodextrine ou de dérivé de cyclodextrine. Un matériau traité avec un complexe d'inclusion offre une meilleure garantie des propriétés complexantes de la cyclodextrine ; la présence de l'agent complexé préservant l'accessibilité de la cavité de cette

10 dernière.

Le procédé de la présente invention est particulièrement intéressant en ce qu'il s'applique à toute fibre naturelle ou artificielle et à tout type de matériau à base de fibres tel que, par exemple, les matériaux textiles, le papier ou le cuir, qui est apte à supporter l'étape de chauffage sans subir ni

15 de dégradations physiques, ni de dégradations chimiques. En particulier, le procédé de l'invention s'applique aux fibres et aux fils composés de fibres cellulosiques naturelles et artificielles, de fibres protéiques naturelles et artificielles, de fibres synthétiques telles que les polyesters, polyamides, acryliques, aramides, fluoro-fibres, ou de fibres minérales ainsi qu'aux

20 matériaux à base de fibres et textiles du type textiles tissés, tricotés, non-tissés et contenant un ou plusieurs types des fils et fibres précités.

La fixation des molécules de cyclodextrine(s) sur la fibre ou le matériau à base de fibre est principalement réalisée selon deux mécanismes qui dépendent de la nature chimique de la fibre ou du matériau à base de

25 fibres.

Dans le cas du traitement de fibres ou de matériaux composés de fibres comportant une fonction hydroxyle et/ou amine, le procédé de l'invention permet dans un premier temps, de former un anhydride de l'acide poly(carboxylique) qui réagit avec la fibre ou le matériau à base de fibres en formant une liaison covalente de type amide ou ester entre la fibre ou les

30 fibres du matériau traité et l'acide poly(carboxylique). Ensuite, dans le cas de figure le plus simple, un second anhydride de l'acide poly(carboxylique) lié à la fibre est formé ; celui-ci réagit avec une molécule de cyclodextrine ou de dérivé de cyclodextrine en créant une liaison ester entre la molécule de cyclodextrine ou de dérivé de cyclodextrine et celle de l'acide

- 5 -

poly(carboxylique). La formation éventuelle d'un anhydride à partir d'une autre fonction carboxyle de l'acide poly(carboxylique) lié à la fibre permet alors la réaction avec une autre molécule de cyclodextrine ou de dérivé de cyclodextrine. On obtient, selon cette réaction, une ou plusieurs molécules de cyclodextrine(s) ou de dérivé(s) de cyclodextrine(s) liées par une fonction ester à une molécule d'acide poly(carboxylique) qui est elle-même liée par une liaison covalente à une fibre.

De plus, un second type de réaction peut se produire, soit parallèlement soit indépendamment de la réaction de fixation de la cyclodextrine ou du dérivé de cyclodextrine par liaison covalente avec la fibre. Du fait de la présence d'acide poly(carboxylique), il y a formation d'un copolymère de cyclodextrine(s) et/ou de dérivé(s) de cyclodextrine(s) et/ou de leurs complexes d'inclusion et d'acide(s) poly(carboxylique(s)) ; cette copolymérisation produit des copolymères qui sont soit linéaires, soit ramifiés, soit réticulés.

Lorsque le copolymère se forme à partir d'une molécule de cyclodextrine fixée à la fibre par liaison covalente, il présente donc au moins une liaison covalente avec une fibre. Lorsque le copolymère se forme à partir de molécules d'acide poly(carboxylique) et/ou d'anhydride d'acide poly(carboxylique) et de cyclodextrine et/ou de dérivé(s) de cyclodextrine(s) non liées à une fibre, il peut néanmoins, s'il est réticulé, c'est-à-dire qu'il forme un réseau tridimensionnel entremêlant ou enrobant la fibre ou les fibres d'un matériau à base de fibres, être fixé, mécaniquement, de manière permanente à la fibre ou au matériau considéré.

Le mécanisme de base mettant en jeu une molécule d'acide poly(carboxylique) et une molécule de cyclodextrine ou de dérivé de cyclodextrine est vraisemblablement semblable au mécanisme de réticulation de la cellulose avec les acides poly(carboxyliques) en présence d'un catalyseur qui a été proposé par Welsh C.M., dans American Dyestuff Reporter 83(9), 19-26 (1994). Un tel traitement, décrit en particulier dans le document US-4820307 et pratiqué sur la cellulose du coton rend, par réticulation des fibres de coton, les textiles de coton infroissables. Néanmoins, ce procédé est destiné à modifier les propriétés physiques d'un matériau textile exclusivement constitué de fibres cellulosiques, tel que le coton, et non pas à modifier les propriétés d'adsorption d'une fibre ou d'un

- 6 -

matériau à base de fibres, par fixation de cyclodextrine(s) ou de dérivé(s) de cyclodextrine(s) sur la fibre ou dans la structure du matériau à base de fibres, indépendamment de la nature chimique de cette fibre ou de ce matériau, comme c'est le cas de la présente invention.

5 Par ailleurs, certaines fibres synthétiques ou matériau à base de telles fibres ne possèdent pas de groupe fonctionnels aptes à réagir selon le mécanisme proposé ci-dessus. Dans ce cas, la fixation de cyclodextrine(s) et/ou de dérivés de cyclodextrine(s) et/ou de leurs complexes d'inclusion est réalisée par la formation d'un copolymère réticulé obtenu par réaction
10 exclusive entre les molécules de cyclodextrine(s) et/ou de dérivé de cyclodextrine(s) et au moins un acide poly(carboxylique). Le copolymère réticulé ainsi formé enrobe la fibre ou le matériau à base de fibre de façon permanente.

15 Dans le cas d'une fibre comportant une fonction amine ou hydroxyle comme, par exemple, les fibres kératiniques ou cellulosiques, ou d'un matériau comportant de telles fibres, les deux mécanismes de fixation, à savoir la fixation par une liaison covalente à la fibre et la formation d'un gainage de copolymère réticulé sur la fibre coexistent.

20 Aux propriétés complexantes des cyclodextrines décrites ci-dessus, s'ajoutent celles des fonctions acide carboxylique résiduelles qui n'ont pas réagi par esterification, soit avec la fibre, soit avec la cyclodextrine. Ces fonctions acide carboxylique confèrent aux fibres non seulement des propriétés d'absorption d'odeurs mais aussi d'échangeur de cations. D'autre part, ces fonctions acide carboxylique confèrent aux fibres une meilleure
25 affinité pour l'eau (caractère hydrophile) et améliorent la mouillabilité du matériau traité, notamment pour les matériaux à base de fibres peu hydrophiles ou hydrophobes.

30 Un autre avantage du procédé de l'invention est qu'il est économique, facile à mettre en oeuvre avec les équipements conventionnels de l'industrie textile et qu'il ne nécessite pas l'utilisation de réactifs toxiques.

Selon un mode de réalisation préféré, l'application du mélange solide est obtenue par imprégnation de la fibre ou du matériau à base de fibres avec une solution aqueuse de cyclodextrine(s) et/ou de dérivé(s) de cyclodextrine(s) et/ou de leurs complexes d'inclusion, d'au moins un acide poly(carboxylique) et/ou d'au moins un anhydride d'acide poly(carboxylique)

- 7 -

et éventuellement d'un catalyseur puis séchage de la fibre imprégnée ou du matériau à base de fibres imprégné.

5 Cette imprégnation et ce séchage permettent de mieux incorporer les fibres du mélange solide réactif ou de faire pénétrer celui-ci dans les fibres, ce qui facilite ultérieurement, à la fois la réaction de fixation de la cyclodextrine sur la fibre et l'obtention d'un dépôt ou enrobage uniforme de copolymère sur la fibre ou les fibres du matériau à base de fibres.

10 Selon une variante préférée, la fibre ou le matériau à base de fibres est séché à une température comprise entre 40°C et 150°C, de préférence, sensiblement égale ou égale à 110°C avant l'opération de chauffage proprement dit, à une température comprise entre 150°C et 220°C.

Ce séchage préalable est particulièrement recommandé dans le cas des fibres naturelles telles que la laine ou le coton afin d'éviter leur dégradation thermique.

15 Ce séchage préalable est avantageusement mis en oeuvre pour obtenir un mélange solide incorporé à la fibre ou les fibres du matériau à base de fibres traité selon le procédé de l'invention, dans le cadre du séchage qui suit l'imprégnation par une solution aqueuse telle que précédemment décrite.

20 Le chauffage proprement dit est destiné à la fixation permanente des molécules de cyclodextrine(s) sur la fibre ou le matériau à base de fibres, par réaction entre l'acide poly(carboxylique) et/ou l'anhydride d'acide poly(carboxylique) et la fibre ou le matériau à base de fibres (greffage chimique par liaison covalente entre la fibre et la molécule de cyclodextrine ou de dérivé de cyclodextrine, voire de copolymère de cyclodextrine(s) et d'acide(s) poly(carboxylique(s)) et/ou par réaction entre l'acide poly(carboxylique) et la cyclodextrine et/ou le dérivé de cyclodextrine(s) pour former un copolymère réticulé (greffage mécanique par enrobage).

30 De préférence, l'acide poly(carboxylique) et l'anhydride d'acide poly(carboxylique) sont choisis parmi les acides et les anhydrides des acides poly(carboxyliques) suivants : acides poly(carboxyliques) acycliques saturés et insaturés ; cycliques saturés et insaturés ; aromatiques, les acides hydroxypoly(carboxyliques), de préférence, l'acide citrique, l'acide poly(acrylique), l'acide poly(méthacrylique), l'acide 1, 2, 3, 4-butanetétracarboxylique, l'acide maléique, l'acide citraconique, l'acide

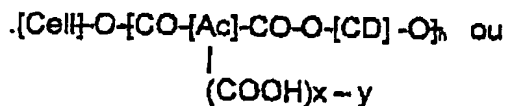
- 8 -

itaconique, l'acide 1, 2, 3-propanetricarboxylique, l'acide aconitique, l'acide all-cis-1, 2, 3, 4-cyclopentanetétracarboxylique, l'acide méllittique, l'acide oxydisuccinique, l'acide thiodisuccinique.

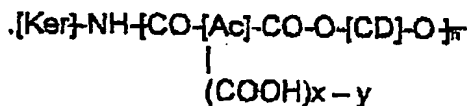
De préférence, le mélange contient un catalyseur choisi parmi les
 5 dihydrogénophosphates, les hydrogénophosphates, les phosphates, les hypophosphites, les phosphites de métaux alcalins, les sels de métaux alcalins des acides polyphosphoriques, les carbonates, les bicarbonates, les acétates, les borates, les hydroxydes de métaux alcalins, les amines aliphatiques et l'ammoniaque, et de préférence, parmi l'hydrogénophosphate
 10 de sodium, le dihydrogénophosphate de sodium et l'hypophosphite de sodium.

De préférence, la cyclodextrine est choisie parmi l' α -cyclodextrine, la β -cyclodextrine et la γ -cyclodextrine et les dérivés de cyclodextrine sont
 15 choisis parmi les dérivés hydroxypropyl méthylés ou acétylés de l' α -cyclodextrine, de la β -cyclodextrine et de la γ -cyclodextrine et les complexes d'inclusion desdites cyclodextrines et desdits dérivés de cyclodextrine.

La présente invention concerne également les fibres ou matériaux à base de fibres qui sont obtenu(e)s, de préférence, selon le procédé précédemment décrit, qui sont choisis parmi les fibres ou les matériaux à
 20 base de fibres qui comportent une fonction hydroxyle et/ou une fonction amine et qui sont liées par liaison covalente, du type ester ou amide, à au moins une molécule de cyclodextrine ou d'un complexe d'inclusion de cyclodextrine ou à un copolymère linéaire et/ou ramifié et/ou réticulé composé de cyclodextrine(s) et/ou de dérivés de cyclodextrine(s) et/ou d'un
 25 complexe d'inclusion et d'au moins un acide poly(carboxylique) et dont la structure comporte la répétition d'un motif de formule générale.



30



avec $2 < y < x - 2$; $x \geq 3$ et

15 n supérieur ou égal à 1 et dans lesquelles :

[Cell] représente la chaîne macromoléculaire d'une fibre cellulosique naturelle ou artificielle ;

[Ker] représente la chaîne macromoléculaire d'une fibre protéique naturelle ou artificielle ;

20 $(\text{COOH})_x - y$

|
[Ac] représente la chaîne moléculaire d'un acide $(\text{COOH})_x$
|
[Ac]

25 poly(carboxylique) dont au moins deux fonctions acide carboxylique $(\text{COOH})_y$

ont subi une réaction d'estérification et/ou d'amidation et qui comporte au moins une fonction acide carboxylique $(\text{COOH})_{x-y}$ n'ayant pas subi de réaction d'estérification ou d'amidation ; et

[CD] représente la structure moléculaire de l' α -cyclodextrine, la β -cyclodextrine, la γ -cyclodextrine, d'un dérivé de cyclodextrine(s), de
15 préférence, un dérivé hydroxypropyl méthylé ou acétylé de l' α -cyclodextrine, de la β -cyclodextrine ou de la γ -cyclodextrine ou d'un complexe d'inclusion desdites cyclodextrines ou dérivés de cyclodextrine.

La liaison ester $-\text{O}-\text{CO}-$ provient de la réaction entre la fonction hydroxyle de la fibre cellulosique et la fonction carboxylique de l'acide
20 poly(carboxylique) tandis que la liaison amide $-\text{NH}-\text{CO}-$ provient de la réaction entre la fonction amine de la fibre kératinique et la fonction carboxylique de l'acide poly(carboxylique). L'acide poly(carboxylique) subit une réaction d'estérification et/ou d'amidation d'au moins deux de ses fonctions acide carboxylique et la cyclodextrine ou le dérivé de cyclodextrine
25 subit une estérification avec l'acide poly(carboxylique) d'au moins une de ses fonctions hydroxyles.

Dans le cas d'une fibre ou d'un matériau à base de fibres qui ne réagissent pas avec les acides poly(carboxyliques), la fibre ou le matériau obtenu par le procédé de l'invention est simplement enrobé d'un copolymère
30 réticulé de cyclodextrine(s) et d'acide(s) poly(carboxylique(s)). En revanche, lorsque la fibre ou le matériau à base de fibres sont d'origine cellulosique et/ou kératinique ou comportent des fonctions hydroxyle et/ou amine, les

- 9' - -

molécules de cyclodextrine(s) sont fixées sur la fibre ou le matériau à base de fibres selon les deux modes de fixation précédemment décrits, à savoir, une fixation directe par liaison covalente sur la fibre et un enrobage de la fibre par un copolymère réticulé.

- 5 La présente invention vise ces deux sortes de fibres ou matériaux, qu'ils soient ou non obtenus par le procédé de l'invention. Ainsi, la présente invention concerne les fibres ou matériaux à base de fibres sur lesquels des molécules de cyclodextrine(s) et/ou de dérivés de cyclodextrine(s) sont uniquement fixées par liaison covalente, les fibres ou matériaux à base de

REVENDICATIONS

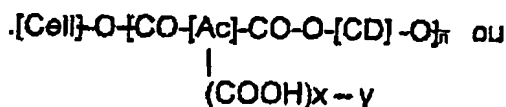
- 5 1. Procédé de traitement d'une fibre ou d'un matériau à base de fibres tel que un fil, un matériau textile, tissé, tricoté ou non tissé, un papier, un cuir ou un matériau à base de fibres de bois en vue d'améliorer ses propriétés d'adsorption, caractérisé par les opérations successives suivantes sur ladite fibre ou ledit matériau :
- 10 a) application d'un mélange solide de cyclodextrine(s) et/ou de dérivé(s) de cyclodextrine(s), et/ou de complexe(s) d'inclusion de cyclodextrine(s) et/ou de dérivé(s) de cyclodextrine(s), d'au moins un acide poly(carboxylique) et/ou d'au moins un anhydride d'acide poly(carboxylique) et éventuellement d'un catalyseur ;
- 15 b) chauffage à une température comprise entre 150°C et 220°C ;
- c) lavage à l'eau ; et
- d) séchage.
- 20 2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'application du mélange solide est obtenue par imprégnation de la fibre ou du matériau à base de fibres avec une solution aqueuse de cyclodextrine(s) et/ou de dérivé(s) de cyclodextrine(s) et/ou de complexe(s) d'inclusion de cyclodextrine(s) et/ou de dérivé(s) de cyclodextrine(s), d'au moins un acide poly(carboxylique) et/ou d'au moins un anhydride d'acide polycarboxylique et éventuellement d'un catalyseur et par séchage de la fibre imprégnée ou du matériau à base de fibre imprégné.
- 25 3. Procédé selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce que la fibre ou le matériau à base de fibres est séché à une température comprise entre 40°C et 150°C, de préférence, sensiblement égale ou égale à 110°C avant l'opération de chauffage proprement dit, à une température comprise entre 150°C et 220°C.
- 30 4. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que l'acide poly(carboxylique) et l'anhydride d'acide poly(carboxylique) sont choisis parmi les acides poly(carboxyliques) et les anhydrides d'acide poly(carboxylique) suivants : les acides poly(carboxyliques) acycliques saturés et insaturés ; cycliques saturés et insaturés ; aromatiques, les acides

5 hydroxypoly(carboxyliques), l'acide citrique, l'acide poly(acrylique), l'acide poly(méthacrylique), l'acide 1, 2, 3, 4-butanetétracarboxylique, l'acide maléique, l'acide citraconique, l'acide itaconique, l'acide 1, 2, 3-propanetricarboxylique, l'acide acontique, l'acide all-cis-1, 2, 3, 4-cyclopentanetétracarboxylique, l'acide méllittique, l'acide oxydisuccinique, l'acide thiodisuccinique.

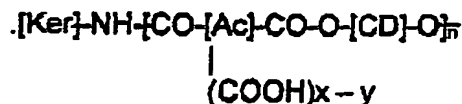
10 5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que le catalyseur est choisi parmi les dihydrogénophosphates, les hydrogénophosphates, les phosphates, les hypophosphites, les phosphites de métaux alcalins, les sels de métaux alcalins des acides polyphosphoriques, les carbonates, les bicarbonates, les acétates, les borates, les hydroxydes de métaux alcalins, les amines aliphatiques et l'ammoniaque, et de préférence, parmi l'hydrogénophosphate de sodium, le dihydrogénophosphate de sodium et l'hypophosphite de sodium.

15 6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que la cyclodextrine est choisie parmi l' α -cyclodextrine, la β -cyclodextrine et la γ -cyclodextrine et en ce que les dérivés de cyclodextrine sont choisis parmi les dérivés hydroxypropyl méthylés ou acétylés de l' α -cyclodextrine, de la β -cyclodextrine et de la γ -cyclodextrine et les complexes d'inclusion desdites cyclodextrines ou desdits dérivés de cyclodextrine(s).

20 7. Fibre ou matériau à base de fibres caractérisé en ce que la fibre ou les fibres du matériau à base de fibres étant choisies parmi les fibres comportant une fonction hydroxyle et/ou une fonction amine, la fibre ou les fibres dudit matériau à base de fibres sont liées par liaison covalente, du type amide ou ester, à au moins une molécule de cyclodextrine et/ou de dérivé de cyclodextrine et/ou d'un complexe d'inclusion de cyclodextrine ou de dérivés de cyclodextrine ou à un copolymère linéaire et/ou ramifié et/ou réticulé composé de cyclodextrine(s) et/ou de dérivés de cyclodextrine(s) et/ou de complexes d'inclusion de cyclodextrine ou de dérivés de cyclodextrine et dont la structure comporte la répétition d'un motif de formule générale :



- 18 -



avec $2 < y < x - 2$; $x \geq 3$ et
et n supérieur ou égal à 1 et dans lesquelles :

5 [Cell] représente la chaîne macromoléculaire d'une fibre cellulosique naturelle ou artificielle ;

[Ker] représente la chaîne macromoléculaire d'une fibre protéique naturelle ou artificielle ;

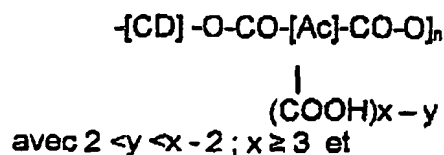
(COOH) $x - y$

[Ac]

10 [Ac] représente la chaîne moléculaire d'un acide (COOH) x poly(carboxylique), dont au moins deux fonctions acide carboxylique (COOH) y ont subi une estérification ou subi respectivement une esterification et une amidation et qui porte, au moins une fonction acide carboxylique (COOH) $x - y$ n'ayant pas subi de réaction d'esterification ou d'amidation ; et

20 [CD] représente la structure moléculaire de l' α -cyclodextrine, la β -cyclodextrine, la γ -cyclodextrine ou un dérivé de cyclodextrine(s), de préférence, un dérivé hydroxypropyl méthylé ou acéthylé de l' α -cyclodextrine, de la β -cyclodextrine ou de la γ -cyclodextrine ou d'un complexe d'inclusion desdites cyclodextrines ou desdits dérivés de cyclodextrine.

8. Fibre ou matériau à base de fibres caractérisé en ce que ladite fibre ou les fibres dudit matériau sont enrobées d'un copolymère réticulé composé de cyclodextrine(s) et/ou de dérivés de cyclodextrine(s) et d'au moins un acide poly(carboxylique) dont la structure comporte la répétition d'un motif de
25 la formule générale :



- 19 -

n supérieur ou égal à 50 et dans lesquelles :

-{Ac}-

|
(COOH)x - y

représente la chaîne moléculaire d'un acide poly(carboxylique)

5 [Ac]

|
(COOH) x

dont au moins deux fonctions acide carboxylique (COOH)y ont subi une
estérification et qui porte, au moins une fonction acide carboxylique

(COOH) x-y n'ayant pas subi de réaction d'estérification ; et

10 [CD] représente la structure moléculaire de l' α -cyclodextrine, la β -
cyclodextrine, la γ -cyclodextrine ou un dérivé de cyclodextrine(s), de
préférence, un dérivé hydroxypropyl méthylé ou acétylé de l' α -cyclodextrine,
de la β -cyclodextrine ou de la γ -cyclodextrine, d'un complexe d'inclusion
desdites cyclodextrines ou desdits dérivés de cyclodextrine.

15 9. Fibre ou matériau à base de fibres selon la revendication 7 ou 8,
caractérisé en ce que l'acide poly(carboxylique) est choisi parmi les acides
poly(carboxyliques) acycliques saturés et insaturés ; cycliques saturés et
insaturés ; aromatiques, les acides hydroxypoly(carboxyliques), de
préférence, l'acide citrique, l'acide poly(acrylique), l'acide
20 poly(méthacrylique), l'acide 1, 2, 3, 4-butanetetracarboxylique, l'acide 1, 2, 3-
propanetricarboxylique, l'acide aconitique, l'acide all-cis-1, 2, 3, 4-
cyclopentanetetracarboxylique, l'acide mélllttiqûe, l'acide oxydisuccinique,
l'acide thiodisuccinique.

25 10. Fibre ou matériau à base de fibres selon l'une quelconque des
revendications 7 à 9 caractérisé en ce qu'il contient un agent insecticide ou
répulsif formant un complexe avec les molécules de cyclodextrine(s) et/ou de
dérivés de cyclodextrine(s).

PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

Applicant's or agent's file reference 90581C4W	FOR FURTHER ACTION See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)	
International application No. PCT/FR00/00378	International filing date (day/month/year) 15 February 2000 (15.02.00)	Priority date (day/month/year) 15 February 1999 (15.02.99)
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC D06M 15/03		
Applicant UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE LILLE		

RECEIVED

FEB 8 2002

TC 1700

1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.
2. This REPORT consists of a total of 6 sheets, including this cover sheet.

☒ This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).

 These annexes consist of a total of 12 sheets.
3. This report contains indications relating to the following items:
 - I ☒ Basis of the report
 - II ☐ Priority
 - III ☐ Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability
 - IV ☐ Lack of unity of invention
 - V ☒ Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement
 - VI ☐ Certain documents cited
 - VII ☐ Certain defects in the international application
 - VIII ☒ Certain observations on the international application

Date of submission of the demand 12 September 2000 (12.09.00)	Date of completion of this report 09 May 2001 (09.05.2001)
Name and mailing address of the IPEA/EP	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/FR00/00378

I. Basis of the report

1. With regard to the elements of the international application:*

- ☐ the international application as originally filed
- ☒ the description:
 pages _____ 1,2,10-15 _____, as originally filed
 pages _____, filed with the demand
 pages _____ 3-9,9a _____, filed with the letter of _____ 19 February 2001 (19.02.2001)
- ☒ the claims:
 pages _____, as originally filed
 pages _____, as amended (together with any statement under Article 19
 pages _____, filed with the demand
 pages _____ 1-10 _____, filed with the letter of _____ 19 February 2001 (19.02.2001)
- ☐ the drawings:
 pages _____, as originally filed
 pages _____, filed with the demand
 pages _____, filed with the letter of _____
- ☐ the sequence listing part of the description:
 pages _____, as originally filed
 pages _____, filed with the demand
 pages _____, filed with the letter of _____

2. With regard to the **language**, all the elements marked above were available or furnished to this Authority in the language in which the international application was filed, unless otherwise indicated under this item.
 These elements were available or furnished to this Authority in the following language _____ which is:
- ☐ the language of a translation furnished for the purposes of international search (under Rule 23.1(b)).
- ☐ the language of publication of the international application (under Rule 48.3(b)).
- ☐ the language of the translation furnished for the purposes of international preliminary examination (under Rule 55.2 and/or 55.3).

3. With regard to any **nucleotide and/or amino acid sequence** disclosed in the international application, the international preliminary examination was carried out on the basis of the sequence listing:

- ☐ contained in the international application in written form.
- ☐ filed together with the international application in computer readable form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority in written form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority in computer readable form.
- ☐ The statement that the subsequently furnished written sequence listing does not go beyond the disclosure in the international application as filed has been furnished.
- ☐ The statement that the information recorded in computer readable form is identical to the written sequence listing has been furnished.

4. ☐ The amendments have resulted in the cancellation of:

- ☐ the description, pages _____
- ☐ the claims, Nos. _____
- ☐ the drawings, sheets/fig _____

5. ☒ This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).**

* Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to this report since they do not contain amendments (Rule 70.16 and 70.17).

** Any replacement sheet containing such amendments must be referred to under item 1 and annexed to this report.

I. Basis of the report

1. This report has been drawn on the basis of *(Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to the report since they do not contain amendments.)*:

1. The present report has been written without taking into account the following amendments, which are considered to go beyond the scope of the application as filed (PCT Article 34(2)(b)):
 - a. the insertion of the equation $2 < y < x - 2$ in Claims 7 and 8 and on page 8, because the original disclosure implied that $2 \leq y$ (at least two carboxylic acid functions have undergone a reaction) and $y \leq x - 1$ (at least one carboxylic acid function has not undergone a reaction);
 - b. at the beginning of the formula on line 26 of page 18, a square bracket has been omitted;
 - c. the addition of the phrase "n greater than or equal to 50" in Claim 8, since this value was not disclosed in the application as filed;
 - d. the citation of US-A-5 098 793 on page 3, which discloses a method for forming a resin film based on cyclodextrin obtained by reacting a cyclodextrin with activated polycarboxylic acids (see for example column 6, lines 65).

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.
PCT/FR 00/00378

V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement

1. Statement

Novelty (N)	Claims	1-7	YES
	Claims	8-10	NO
Inventive step (IS)	Claims	1-7	YES
	Claims	8-10	NO
Industrial applicability (IA)	Claims	1-10	YES
	Claims		NO

2. Citations and explanations

1. Relevance of the prior art

- 1.1 D1 (US-A-5 098 793) describes (see abstract and Claim 1) a method for forming a resin film based on cyclodextrin obtained by reacting a cyclodextrin with a polyfunctional reagent (such as an activated polycarboxylic acid) on a solid surface (such as a woven material, see Claim 12 and column 5, line 30). The film is obtained by applying a solution of the resin in an organic solvent and then drying so as to remove excess solution and the solvent (see column 8, lines 51-57).
- 1.2 D2 (Tao W.J. et al.: "Fumaric acid as an adhesion promoter in rayon/nylon composite fibers", Textile Research Journal, US, Textile Research Institute, Princeton, N.J., Vol. 63, N° 3, pages 162-170) describes (see abstract) the use of fumaric (dicarboxylic) acid as an adhesion promoter in rayon/nylon composite fibres. The carboxylic groups of the fumaric acid form amide-type bonds with the amine-type functions of the nylon and ester-type bonds with the hydroxyl-type functions of the rayon.

- 1.3 D3 (Denter U. et al.: "Verfahrenstechnischen Methoden zur permanenten Fixierung von Cyclodextrinderivaten auf textilen Oberflächen", Textilveredlung, CH, Thurgauer Tegblatt, Weinfelden, Vol. 32, N° 1/2, pages 33-39) describes (see abstract) methods for fixing cyclodextrins on textile surfaces using suitable functional groups (see Table 2).
- 1.4 D4 (DE-A-195 20 967), which is acknowledged in the description, describes a method for fixing cyclodextrin using heterocyclic components.
- 1.5 D5 (EP-A-0 488 294), which is acknowledged in the description, describes a method for fixing cyclodextrin using reactive siloxanes.
- 1.6 D6 (EP-A-0 251 132) describes (see abstract and Claim 1) a method for producing paper in which cyclodextrins and an insecticide agent are added to a mixture of paper pulp and water before the drying stage of the paper manufacturing process.

2. Conclusions

- 2.1 The method defined in Claim 1 differs from that of D1, which is considered to represent the closest prior art, in that instead of applying a solution of a compound obtained by reacting a cyclodextrin with a polycarboxylic acid on the surface of the fibre, a solid mixture of a cyclodextrin and a polycarboxylic acid is applied, the reaction of which takes place on the surface of the fibre when it is heated to a temperature of 150 to 220°C following the application. The method of Claim 1 represents an alternative to

the method of D1 which is neither disclosed nor suggested in the prior art.

- 2.2 Moreover, the use of polycarboxylic acids for fixing cyclodextrin on a fibre or on fibre-based materials (Claim 1) is an alternative to the known fixing methods (see D3-D5) which is neither disclosed nor suggested in the prior art. Similarly, a fibre joined to at least one cyclodextrin molecule by a reaction with a polycarboxylic acid (Claim 7) has been neither disclosed nor suggested in the prior art.
- 2.3 The products of Claim 8 and of Claims 9-10, which are considered to be dependent on Claim 8, are not novel given the disclosure of D1 (PCT Article 33(2)).

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.
PCT/FR 00/00378

VIII. Certain observations on the international application

The following observations on the clarity of the claims, description, and drawings or on the question whether the claims are fully supported by the description, are made:

1. Claim 8 is unclear (PCT Article 6), because it is not clear how the fibres can be coated with a cross-linked copolymer where the values of n are small (for example, where $n=1$; see also Box I, paragraph 1c).

PCT

ORGANISME MONDIALE DE LA PROPRIÉTÉ INTELLECTUELLE
Bureau international



DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets ⁷ : D06M 15/03, 13/192, D21H 17/24, 17/15, 17/43, C14C 11/00, D06M 16/00, 15/263		A1	(11) Numéro de publication internationale: WO 00/47811
			(43) Date de publication internationale: 17 août 2000 (17.08.00)
(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR00/00378		(81) Etats désignés: AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZW, brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).	
(22) Date de dépôt international: 15 février 2000 (15.02.00)			
(30) Données relatives à la priorité: 99/01967 15 février 1999 (15.02.99) FR			
(71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE LILLE [FR/FR]; Cité Scientifique, F-59655 Villeneuve d'Ascq (FR).			
(72) Inventeurs; et (75) Inventeurs/Déposants (US seulement): WELTROWSKI, Marek [CA/CA]; 7935 Salomon Brossard, Quebec J4X 1J2 (CA). MORCELLET, Michel [FR/FR]; 9, allée de la Touraine, F-59650 Villeneuve d'Ascq (FR). MARTEL, Bernard [FR/FR]; 408, rue Gambetta, F-59000 Lille (FR).			
(74) Mandataire: HENNION, Jean-Claude; Cabinet Beau de Loménie, 37, rue du Vieux Faubourg, F-59800 Lille (FR).			
Publiée <i>Avec rapport de recherche internationale. Avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues.</i>			
(54) Title: FIBRE WITH IMPROVED COMPLEXATION QUALITIES AND CATION-EXCHANGE PROPERTIES			
(54) Titre: FIBRE PRESENTANT DES PROPRIETES DE COMPLEXATION AMELIOREES ET DES PROPRIETES ECHANGEUSES DE CATIONS			
(57) Abstract <p>The invention relates to a method for treating a fibre or a fibre-based material such as a thread, a textile material, a woven, knitted or non-woven, paper or leather in order to improve the adsorption qualities thereof. The invention is characterised by the following operations that are carried out successively on said fibre or material: (a) application of a solid mixture of cyclodextrin and/or (a) cyclodextrin derivative(s) and/or (an) inclusion complex (es) of cyclodextrin (es) / or (a) cyclodextrin derivative(s), at least one poly(carboxylic) acid and/or at least one polycarboxylic acid anhydride and optionally a catalyst; (b) heating to a temperature ranging from 150 °C and 220° C; (c) washing with water and (d) drying. The invention also relates to fibres or fibre-based materials having an improved hydrophilic character and cation-exchange properties.</p>			
(57) Abrégé <p>La présente invention concerne un procédé de traitement d'une fibre ou d'un matériau à base de fibres tel que un fil, un matériau textile, tissé, tricoté ou non tissé, un papier ou un cuir, en vue d'améliorer ses propriétés d'adsorption, qui se caractérise par les opérations successives suivantes sur ladite fibre ou ledit matériau: a) application d'un mélange solide de cyclodextrine(s) et/ou de dérivé(s) de cyclodextrine(s) et/ou de complexe(s) d'inclusion de cyclodextrine et/ou de dérivés de cyclodextrine, d'au moins un acide poly(carboxylique) et/ou d'au moins un anhydride d'acide poly(carboxylique) et éventuellement d'un catalyseur; b) chauffage à une température comprise entre 150 °C et 220 °C; c) lavage à l'eau; et d) séchage. La présente invention concerne également des fibres ou matériaux à base de fibres qui présentent des propriétés d'échangeur de cations et un caractère hydrophile améliorés.</p>			

UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AL	Albanie	ES	Espagne	LS	Lesotho	SI	Slovénie
AM	Arménie	FI	Finlande	LT	Lituanie	SK	Slovaquie
AT	Autriche	FR	France	LU	Luxembourg	SN	Sénégal
AU	Australie	GA	Gabon	LV	Lettonie	SZ	Swaziland
AZ	Azerbaïdjan	GB	Royaume-Uni	MC	Monaco	TD	Tchad
BA	Bosnie-Herzégovine	GE	Géorgie	MD	République de Moldova	TG	Togo
BB	Barbade	GH	Ghana	MG	Madagascar	TJ	Tadjikistan
BE	Belgique	GN	Guinée	MK	Ex-République yougoslave de Macédoine	TM	Turkménistan
BF	Burkina Faso	GR	Grèce			TR	Turquie
BG	Bulgarie	HU	Hongrie	ML	Mali	TT	Trinité-et-Tobago
BJ	Bénin	IE	Irlande	MN	Mongolie	UA	Ukraine
BR	Bésil	IL	Israël	MR	Mauritanie	UG	Ouganda
BY	Bélarus	IS	Islande	MW	Malawi	US	Etats-Unis d'Amérique
CA	Canada	IT	Italie	MX	Mexique	UZ	Ouzbékistan
CF	République centrafricaine	JP	Japon	NE	Niger	VN	Viet Nam
CG	Congo	KE	Kenya	NL	Pays-Bas	YU	Yougoslavie
CH	Suisse	KG	Kirghizistan	NO	Norvège	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	République populaire démocratique de Corée	NZ	Nouvelle-Zélande		
CM	Cameroun			PL	Pologne		
CN	Chine	KR	République de Corée	PT	Portugal		
CU	Cuba	KZ	Kazakhstan	RO	Roumanie		
CZ	République tchèque	LC	Sainte-Lucie	RU	Fédération de Russie		
DE	Allemagne	LI	Liechtenstein	SD	Soudan		
DK	Danemark	LK	Sri Lanka	SE	Suède		
EE	Estonie	LR	Libéria	SG	Singapour		

FIBRE PRESENTANT DES PROPRIETES DE COMPLEXATION AMELIOREES ET DES PROPRIETES ECHANGEUSES DE CATIONS

5

La présente invention concerne un procédé de traitement d'une fibre ou d'un matériau à base de fibres en vue d'améliorer ses propriétés d'adsorption (complexation). La présente invention concerne également une fibre ou un matériau à base de fibres, tel qu'un textile, qui présente des propriétés d'adsorption améliorées.

10

L'amélioration des propriétés complexantes des fibres permet d'adsorber sur une fibre ou un matériau à base de fibres, différents composés actifs tels que, par exemple, des fragrances, des insecticides, des agents bactéricides, antistatiques, anti-bactériens ou répulsifs. Ce phénomène de complexation qui entre en jeu au niveau des fibres permet du fait de la diffusion ultérieure du produit actif adsorbé dans l'atmosphère environnant la fibre (phénomène de libération) de conférer à cette fibre ou à tout matériau la contenant, les différentes propriétés chimiques du produit actif adsorbé et ceci durant une durée déterminée qui dépend de la vitesse de diffusion du produit complexé (vitesse de libération).

15

20

Une méthode connue pour améliorer les propriétés adsorbantes d'une fibre est la fixation (greffage) de molécules de cyclodextrine(s) sur la fibre.

Les cyclodextrines (α -cyclodextrine, β -cyclodextrine et γ -cyclodextrine) sont décrites depuis longtemps en tant que molécules ayant des propriétés complexantes, c'est-à-dire comme des molécules capables de piéger de façon réversible certaines autres petites molécules de nature hydrophobe, notamment les molécules aliphatiques ou aromatiques, à partir des solutions, vapeurs, ou mélanges solides ces molécules. Les molécules adsorbées sont liées avec la cyclodextrine par formation de complexes d'inclusion.

25

30

La vitesse de libération du produit complexé par les cyclodextrines étant faible, les fibres fonctionnalisées par les cyclodextrines sont parfaitement adaptées pour réaliser, d'une part des matériaux à base de fibres, notamment textiles, qui possèdent de façon stable et pendant une longue durée, les propriétés chimiques du produit complexé et, d'autre part,

pour réaliser des matériaux adsorbants. Ces matériaux adsorbants trouvent plusieurs applications, notamment, dans l'épuration des eaux et des gaz contaminés.

Des matériaux textiles fonctionnalisés avec des cyclodextrines sur lesquelles ont été adsorbés des fragrances, un agent antistatique, un agent anti-microbien, un agent répulsif vis-à-vis des insectes, un agent bactéricide, un insecticide sont décrits, respectivement dans les documents JP-A-06-116871, US-5376287, JP-A-09-315920, JP-A-04-263617, JP-A-09-228144, JP-A-05-311509, US-5670456 et JP-A-03-59178.

Des matériaux textiles fonctionnalisés par les cyclodextrines et présentant des propriétés hygroscopiques et d'adsorption des odeurs ont été décrits dans les documents JP-A-06-322670, JP-A-02-127573, JP-A-03-14678, JP-A-08-199478, JP-A-02-251681 et JP-A-04-163372.

Des textiles fonctionnalisés avec les cyclodextrines et utilisés comme adsorbants, notamment comme barrières contre les contaminants ont été décrits dans le document US-5776842.

Ces exemples ne sont pas limitatifs. Les applications potentielles des textiles fonctionnalisés avec les cyclodextrines sont citées par Denter et Schollmeyer dans le document intitulé Proceedings of the Eighth International Symposium on Cyclodextrins, Budapest, Hungary, 1996, J.Szejtli and L. Szenté Eds, Kluwer Academic Publishers.

La principale difficulté technique de la fabrication des fibres et textiles fonctionnalisés par les cyclodextrines ou leur complexes d'inclusion est la fixation durable des molécules de cyclodextrine(s) ou de leur complexes d'inclusion sur les fibres et les matériaux textiles. Plusieurs méthodes de fixation ont été élaborées.

Le document US-4357468 décrit une méthode de fixation de cyclodextrine(s) à l'aide d'épichlorhydrine.

Les documents EP-A-0697415, DE-A-19520967 et Denter U., Schollmeyer E., J. Inclusion Phenom. Mol. Recognit. Chem. 25(1-3), 197-202 (1996) décrivent une méthode de fixation de cyclodextrines utilisant des composés hétérocycliques chlorés.

Les documents EP-A-488294 et JP-A-03-59178 divulguent une méthode de fixation à l'aide respectivement d'aminosiloxanes et de siloxanes

réactifs.

Le document JP-A-06-322670 concerne une méthode de fixation utilisant une résine à base d'aminosilicone et/ou de polyuréthane.

5 Le document JP-A-02-127573 décrit une méthode de fixation à l'aide d'un polymère (Hercosett 57) obtenu par la réticulation d'un polyamide avec l'épichlorhydrine.

Le document JP-A-09-228144 décrit une méthode de fixation par incorporation des cyclodextrines ou leurs complexes d'inclusion dans la solution de filage des fibres chimiques.

10 Enfin, le document DE-A-4035378 décrit une méthode de fixation de cyclodextrine(s) ou de dérivés de cyclodextrine(s) à l'aide de réactifs porteurs de groupes diméthylol urée ou de dérivés de ces groupes qui réagissent à la fois avec un groupe hydroxyle de la cyclodextrine et un groupe fonctionnel de la fibre, liant ainsi la molécule de cyclodextrine à la fibre.

15 La présente invention propose une nouvelle méthode de fixation de cyclodextrine(s) ou de dérivés de cyclodextrine(s) qui permet de fixer de façon durable des molécules de cyclodextrine(s) ou de dérivés de cyclodextrine(s) sur une fibre ou un matériau à base de fibres, tel que, par exemple, un textile, quelle que soit la nature de la fibre ou du matériau à
20 base de fibres considéré.

La présente invention concerne un procédé de traitement d'une fibre ou d'un matériau à base de fibres, tel que un fil, un matériau textile, tissé, tricoté ou non tissé, un papier, un cuir, ou un matériau à base de fibres de bois, en vue d'améliorer ses propriétés d'adsorption, qui se caractérise par
25 les opérations successives suivantes sur ladite fibre ou ledit matériau : l'application d'un mélange solide de cyclodextrine(s) et/ou de dérivé(s) de cyclodextrine(s) et/ou de leurs complexes d'inclusion, d'au moins un acide poly(carboxylique) et/ou d'au moins un anhydride d'acide poly(carboxylique) et éventuellement d'un catalyseur, le chauffage à une température comprise
30 entre 150°C et 220°C, le lavage à l'eau et le séchage du produit ainsi obtenu.

Les complexes d'inclusion précités peuvent, par exemple, être formés d'un agent actif complexé par une molécule de cyclodextrine ou de dérivé de cyclodextrine. Un matériau traité avec un complexe d'inclusion offre une meilleure garantie des propriétés complexantes de la cyclodextrine ; la

présence de l'agent complexé préservant l'accessibilité de la cavité de cette dernière.

Le procédé de la présente invention est particulièrement intéressant en ce qu'il s'applique à toute fibre naturelle ou artificielle et à tout type de matériau à base de fibres tel que, par exemple, les matériaux textiles, le papier ou le cuir, qui est apte à supporter l'étape de chauffage sans subir ni de dégradations physiques, ni de dégradations chimiques. En particulier, le procédé de l'invention s'applique aux fibres et aux fils composés de fibres cellulosiques naturelles et artificielles, de fibres protéiques naturelles et artificielles, de fibres synthétiques telles que les polyesters, polyamides, acryliques, aramides, fluoro-fibres, ou de fibres minérales ainsi qu'aux matériaux à base de fibres et textiles du type textiles tissés, tricotés, non-tissés et contenant un ou plusieurs types des fils et fibres précités.

La fixation des molécules de cyclodextrine(s) sur la fibre ou le matériau à base de fibre est principalement réalisée selon deux mécanismes qui dépendent de la nature chimique de la fibre ou du matériau à base de fibres.

Dans le cas du traitement de fibres ou de matériaux composés de fibres comportant une fonction hydroxyle et/ou amine, le procédé de l'invention permet dans un premier temps, de former un anhydride de l'acide poly(carboxylique) qui réagit avec la fibre ou le matériau à base de fibres en formant une liaison covalente de type amide ou ester entre la fibre ou les fibres du matériau traité et l'acide poly(carboxylique). Ensuite, dans le cas de figure le plus simple, un second anhydride de l'acide poly(carboxylique) lié à la fibre est formé ; celui-ci réagit avec une molécule de cyclodextrine ou de dérivé de cyclodextrine en créant une liaison ester entre la molécule de cyclodextrine ou de dérivé de cyclodextrine et celle de l'acide poly(carboxylique). La formation éventuelle d'un anhydride à partir d'une autre fonction carboxyle de l'acide poly(carboxylique) lié à la fibre permet alors la réaction avec une autre molécule de cyclodextrine ou de dérivé de cyclodextrine. On obtient, selon cette réaction, une ou plusieurs molécules de cyclodextrine(s) ou de dérivé(s) de cyclodextrine(s) liées par une fonction ester à une molécule d'acide poly(carboxylique) qui est elle-même liée par une liaison covalente à une fibre.

De plus, un second type de réaction peut se produire, soit parallèlement soit indépendamment de la réaction de fixation de la cyclodextrine ou du dérivé de cyclodextrine par liaison covalente avec la fibre. Du fait de la présence d'acide poly(carboxylique), il y a formation d'un copolymère de cyclodextrine(s) et/ou de dérivé(s) de cyclodextrine(s) et/ou de leurs complexes d'inclusion et d'acide(s) poly(carboxylique(s)) ; cette copolymérisation produit des copolymères qui sont soit linéaires, soit ramifiés, soit réticulés.

Lorsque le copolymère se forme à partir d'une molécule de cyclodextrine fixée à la fibre par liaison covalente, il présente donc au moins une liaison covalente avec une fibre. Lorsque le copolymère se forme à partir de molécules d'acide poly(carboxylique) et/ou d'anhydride d'acide poly(carboxylique) et de cyclodextrine et/ou de dérivé(s) de cyclodextrine(s) non liées à une fibre, il peut néanmoins, s'il est réticulé, c'est-à-dire qu'il forme un réseau tridimensionnel entremêlant ou enrobant la fibre ou les fibres d'un matériau à base de fibres, être fixé, mécaniquement, de manière permanente à la fibre ou au matériau considéré.

Le mécanisme de base mettant en jeu une molécule d'acide poly(carboxylique) et une molécule de cyclodextrine ou de dérivé de cyclodextrine est vraisemblablement semblable au mécanisme de réticulation de la cellulose avec les acides poly(carboxyliques) en présence d'un catalyseur qui a été proposé par Welsh C.M., dans American Dyestuff Reporter 83(9), 19-26 (1994). Un tel traitement, décrit en particulier dans le document US-4820307 et pratiqué sur la cellulose du coton rend, par réticulation des fibres de coton, les textiles de coton infroissables. Néanmoins, ce procédé est destiné à modifier les propriétés physiques d'un matériau textile exclusivement constitué de fibres cellulosiques, tel que le coton, et non pas à modifier les propriétés d'adsorption d'une fibre ou d'un matériau à base de fibres, par fixation de cyclodextrine(s) ou de dérivé(s) de cyclodextrine(s) sur la fibre ou dans la structure du matériau à base de fibres, indépendamment de la nature chimique de cette fibre ou de ce matériau, comme c'est le cas de la présente invention.

Par ailleurs, certaines fibres synthétiques ou matériau à base de telles fibres ne possèdent pas de groupe fonctionnels aptes à réagir selon le

mécanisme proposé ci-dessus. Dans ce cas, la fixation de cyclodextrine(s) et/ou de dérivés de cyclodextrine(s) et/ou de leurs complexes d'inclusion est réalisée par la formation d'un copolymère réticulé obtenu par réaction exclusive entre les molécules de cyclodextrine(s) et/ou de dérivé de cyclodextrine(s) et au moins un acide poly(carboxylique). Le copolymère réticulé ainsi formé enrobe la fibre ou le matériau à base de fibre de façon permanente.

Dans le cas d'une fibre comportant une fonction amine ou hydroxyle comme, par exemple, les fibres kératiniques ou cellulosiques, ou d'un matériau comportant de telles fibres, les deux mécanismes de fixation, à savoir la fixation par une liaison covalente à la fibre et la formation d'un gainage de copolymère réticulé sur la fibre coexistent.

Aux propriétés complexantes des cyclodextrines décrites ci-dessus, s'ajoutent celles des fonctions acide carboxylique résiduelles qui n'ont pas réagi par esterification, soit avec la fibre, soit avec la cyclodextrine. Ces fonctions acide carboxylique confèrent aux fibres non seulement des propriétés d'absorption d'odeurs mais aussi d'échangeur de cations. D'autre part, ces fonctions acide carboxylique confèrent aux fibres une meilleure affinité pour l'eau (caractère hydrophile) et améliorent la mouillabilité du matériau traité, notamment pour les matériaux à base de fibres peu hydrophiles ou hydrophobes.

Un autre avantage du procédé de l'invention est qu'il est économique, facile à mettre en oeuvre avec les équipements conventionnels de l'industrie textile et qu'il ne nécessite pas l'utilisation de réactifs toxiques.

Selon un mode de réalisation préféré, l'application du mélange solide est obtenue par imprégnation de la fibre ou du matériau à base de fibres avec une solution aqueuse de cyclodextrine(s) et/ou de dérivé(s) de cyclodextrine(s) et/ou de leurs complexes d'inclusion, d'au moins un acide poly(carboxylique) et/ou d'au moins un anhydride d'acide poly(carboxylique) et éventuellement d'un catalyseur puis séchage de la fibre imprégnée ou du matériau à base de fibres imprégné.

Cette imprégnation et ce séchage permettent de mieux incorporer les fibres du mélange solide réactif ou de faire pénétrer celui-ci dans les fibres, ce qui facilite ultérieurement, à la fois la réaction de fixation de la

cyclodextrine sur la fibre et l'obtention d'un dépôt ou enrobage uniforme de copolymère sur la fibre ou les fibres du matériau à base de fibres.

Selon une variante préférée, la fibre ou le matériau à base de fibres est séché à une température comprise entre 40°C et 150°C, de préférence, sensiblement égale ou égale à 110°C avant l'opération de chauffage proprement dit, à une température comprise entre 150°C et 220°C.

Ce séchage préalable est particulièrement recommandé dans le cas des fibres naturelles telles que la laine ou le coton afin d'éviter leur dégradation thermique.

Ce séchage préalable est avantageusement mis en oeuvre pour obtenir un mélange solide incorporé à la fibre ou les fibres du matériau à base de fibres traité selon le procédé de l'invention, dans le cadre du séchage qui suit l'imprégnation par une solution aqueuse telle que précédemment décrite.

Le chauffage proprement dit est destiné à la fixation permanente des molécules de cyclodextrine(s) sur la fibre ou le matériau à base de fibres, par réaction entre l'acide poly(carboxylique) et/ou l'anhydride d'acide poly(carboxylique) et la fibre ou le matériau à base de fibres (greffage chimique par liaison covalente entre la fibre et la molécule de cyclodextrine ou de dérivé de cyclodextrine, voire de copolymère de cyclodextrine(s) et d'acide(s) poly(carboxylique(s)) et/ou par réaction entre l'acide poly(carboxylique) et la cyclodextrine et/ou le dérivé de cyclodextrine(s) pour former un copolymère réticulé (greffage mécanique par enrobage).

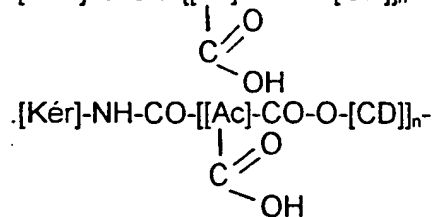
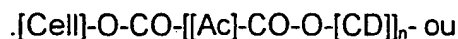
De préférence, l'acide poly(carboxylique) et l'anhydride d'acide poly(carboxylique) sont choisis parmi les acides et les anhydrides des acides poly(carboxyliques) suivants : acides poly(carboxyliques) acycliques saturés et insaturés ; cycliques saturés et insaturés ; aromatiques, les acides hydroxypoly(carboxyliques), de préférence, l'acide citrique, l'acide poly(acrylique), l'acide poly(méthacrylique), l'acide 1, 2, 3, 4-butanetétracarboxylique, l'acide maléique, l'acide citraconique, l'acide itaconique, l'acide 1, 2, 3-propanetricarboxylique, l'acide aconitique, l'acide all-cis-1, 2, 3, 4-cyclopentanetétracarboxylique, l'acide méllitique, l'acide oxydisuccinique, l'acide thiodisuccinique.

De préférence, le mélange contient un catalyseur choisi parmi les

dihydrogénophosphates, les hydrogénophosphates, les phosphates, les hypophosphites, les phosphites de métaux alcalins, les sels de métaux alcalins des acides polyphosphoriques, les carbonates, les bicarbonates, les acétates, les borates, les hydroxydes de métaux alcalins, les amines aliphatiques et l'ammoniaque, et de préférence, parmi l'hydrogénophosphate de sodium, le dihydrogénophosphate de sodium et l'hypophosphite de sodium.

De préférence, la cyclodextrine est choisie parmi l' α -cyclodextrine, la β -cyclodextrine et la γ -cyclodextrine et les dérivés de cyclodextrine sont choisis parmi les dérivés hydroxypropyl méthylés ou acétylés de l' α -cyclodextrine, de la β -cyclodextrine et de la γ -cyclodextrine et les complexes d'inclusion desdites cyclodextrines et desdits dérivés de cyclodextrine.

La présente invention concerne également les fibres ou matériaux à base de fibres qui sont obtenu(e)s, de préférence, selon le procédé précédemment décrit, qui sont choisis parmi les fibres ou les matériaux à base de fibres qui comportent une fonction hydroxyle et/ou une fonction amine et qui sont liées par liaison covalente, du type ester ou amide, à au moins une molécule de cyclodextrine ou d'un complexe d'inclusion de cyclodextrine ou à un copolymère linéaire et/ou ramifié et/ou réticulé composé de cyclodextrine(s) et/ou de dérivés de cyclodextrine(s) et/ou d'un complexe d'inclusion et d'au moins un acide poly(carboxylique) et dont la structure comporte la répétition d'un motif de formule générale.



avec n supérieur ou égal à 1 et dans lesquelles :

[Cell] représente la chaîne macromoléculaire d'une fibre cellulosique naturelle ou artificielle ;

[Kér] représente la chaîne macromoléculaire d'une fibre protéique naturelle ou artificielle ;

O-CO-[Ac]-CO-O représente la chaîne moléculaire d'un acide poly(carboxylique) dont au moins deux fonctions acide carboxylique ont subi une réaction d'estérification et/ou d'amidation et qui comporte de préférence au moins une fonction acide carboxylique n'ayant pas subi de réaction d'estérification ou d'amidation ; et

[CD] représente la structure moléculaire de l' α -cyclodextrine, la β -cyclodextrine, la γ -cyclodextrine, d'un dérivé de cyclodextrine(s), de préférence, un dérivé hydroxypropyl méthylé ou acétylé de l' α -cyclodextrine, de la β -cyclodextrine ou de la γ -cyclodextrine ou d'un complexe d'inclusion desdites cyclodextrines ou dérivés de cyclodextrine.

La liaison ester -O-CO- provient de la réaction entre la fonction hydroxyle de la fibre cellulosique et la fonction carboxylique de l'acide poly(carboxylique) tandis que la liaison amide -NH-CO- provient de la réaction entre la fonction amine de la fibre kératinique et la fonction carboxylique de l'acide poly(carboxylique). L'acide poly(carboxylique) subit une réaction d'estérification et/ou d'amidation d'au moins deux de ses fonctions acide carboxylique et la cyclodextrine ou le dérivé de cyclodextrine subit une estérification avec l'acide poly(carboxylique) d'au moins une de ses fonctions hydroxyles.

Dans le cas d'une fibre ou d'un matériau à base de fibres qui ne réagissent pas avec les acides poly(carboxyliques), la fibre ou le matériau obtenu par le procédé de l'invention est simplement enrobé d'un copolymère réticulé de cyclodextrine(s) et d'acide(s) poly(carboxylique(s)). En revanche, lorsque la fibre ou le matériau à base de fibres sont d'origine cellulosique et/ou kératinique ou comportent des fonctions hydroxyle et/ou amine, les molécules de cyclodextrine(s) sont fixées sur la fibre ou le matériau à base de fibres selon les deux modes de fixation précédemment décrits, à savoir, une fixation directe par liaison covalente sur la fibre et un enrobage de la fibre par un copolymère réticulé.

La présente invention vise ces deux sortes de fibres ou matériaux, qu'ils soient ou non obtenus par le procédé de l'invention. Ainsi, la présente invention concerne les fibres ou matériaux à base de fibres sur lesquels des molécules de cyclodextrine(s) et/ou de dérivés de cyclodextrine(s) sont uniquement fixées par liaison covalente, les fibres ou matériaux à base de

fibres sur lesquels des molécules de cyclodextrine(s) et/ou de dérivés de cyclodextrine(s) sont fixées par liaison covalente et par enrobage de la fibre ou des fibres du matériau par un copolymère réticulé de cyclodextrine(s) et les fibres ou matériaux à base de fibres sur lesquels la cyclodextrine est
5 uniquement fixée par enrobage de copolymère réticulé, sans limitation concernant la nature ou la structure de ces fibres ou de ces matériaux à base de fibres .

Ces matériaux peuvent être, par exemple, des textiles tricotés, tissés ou non tissés contenant des fibres cellulosiques et/ou kératinique et/ou
10 synthétiques. Ces fibres ou matériaux à base de fibres renfermant des fonctions acide carboxylique, présentent d'excellentes propriétés d'adsorption des odeurs et, dans une moindre mesure, des propriétés d'absorption de l'eau améliorées.

La présente invention sera mieux comprise à la lecture des exemples
15 suivants qui sont donnés, de façon non limitative, en vue de mieux illustrer les caractéristiques du procédé de l'invention et des fibres et matériaux à base de fibres visés par la présente invention.

Les exemples 1 à 11 illustrent le procédé de la présente invention. Les exemples 12 et 13 illustrent les propriétés adsorbantes des matériaux de
20 la présente invention et leur possible utilisation, notamment pour la fabrication de vêtements anti-moustiques et de moustiquaires.

Exemple 1

5g d'un tissu de coton blanchi de poids surfacique de 100 g/m² ont été imprégnés à l'aide d'un foulard avec une solution aqueuse contenant de la β -cyclodextrine (100 g/l), de l'acide citrique (100 g/l) et de
25 l'hydrogénophosphate de sodium [12-hydrate] (30 g/l). Le taux d'emport a été de 100 %. Le tissu a été séché pendant 3 minutes à 90°C, puis traité pendant 5 minutes à 195°C, lavé abondamment à l'eau et séché. Le gain de poids sec du tissu a été de 18 %.

Exemple 2

5g d'un tissu de coton blanchi de poids surfacique de 100 g/m² ont été imprégnés à l'aide d'un foulard avec une solution aqueuse contenant de la β -cyclodextrine (100 g/l), de l'acide citrique (100 g/l) et du

dihydrogénophosphate de sodium [hydrate] (30 g/l). Le taux d'emport a été de 100 %. Le tissu a été séché pendant 3 minutes à 90°C, puis traité pendant 3 minutes à 195°C, lavé abondamment à l'eau et séché. Le gain de poids sec du tissu a été de 13 %.

5 Exemple 3

5g d'un tissu de coton blanchi de poids surfacique de 100 g/m² ont été imprégnés à l'aide d'un foulard avec une solution aqueuse contenant de la β -cyclodextrine (100 g/l) de l'acide citrique (100 g/l) et de l'hypophosphite de sodium [hydrate] (30 g/l). Le taux d'emport a été de 100 %. Le tissu a été séché pendant 3 minutes à 90°C, puis traité pendant 5 minutes à 195°C, lavé abondamment à l'eau et séché. Le gain de poids sec du tissu a été de 12%.

10 Exemple 4

5g d'un tissu de coton blanchi de poids surfacique de 100 g/m² ont été imprégnés à l'aide d'un foulard avec une solution aqueuse contenant de la β -cyclodextrine (100 g/l), de l'acide 1,2,3,4-butanetétracarboxylique (100 g/l) et du dihydrogénophosphate de sodium [hydrate] (30 g/l). Le taux d'emport a été de 100 %. Le tissu a été séché pendant 3 minutes à 90°C, puis traité pendant 5 minutes à 195°C, lavé abondamment à l'eau et séché. Le gain de poids sec du tissu a été de 18%.

20 Exemple 5

5g d'un tissu de coton blanchi de poids surfacique de 100 g/m² ont été imprégnés à l'aide d'un foulard avec une solution aqueuse contenant de la β -cyclodextrine (100 g/l), de l'acide polyacrylique (100 g/l) et de l'hypophosphite de sodium [hydrate] (30 g/l). Le taux d'emport a été de 100%. Le tissu a été séché pendant 3 minutes à 90°C, puis traité pendant 5 minutes à 195°C, lavé abondamment avec l'eau et séché. Le gain de poids sec du tissu a été de 19 %.

25 Exemple 6

5g d'un tissu de coton blanchi de poids surfacique de 100 g/m² ont été imprégnés à l'aide d'un foulard avec une solution aqueuse contenant de la γ -cyclodextrine (150 g/l), de l'acide 1,2,3,4-butanetétracarboxylique (100 g/l) et de l'hypophosphite de sodium [hydrate] (30 g/l). Le taux d'emport a été de 100 %. Le tissu a été séché pendant 3 minutes à 90°C, puis traité pendant 5

30

minutes à 195 °C, lavé abondamment à l'eau et séché. Le gain de poids sec du tissu a été de 22 %.

Exemple 7

5 g d'un tissu du coton blanchi de poids surfacique de 100 g/m² ont été imprégnés à l'aide d'un foulard avec une solution aqueuse contenant de l' α -cyclodextrine (150 g/l), de l'acide polyacrylique (100 g/l) et de l'hypophosphite de sodium [hydrate] (30 g/l). Le taux d'emport a été de 100%. Le tissu a été séché pendant 3 minutes à 90 °C, puis traité pendant 5 minutes à 195 °C, lavé abondamment à l'eau et séché. Le gain de poids sec du tissu a été de 22 %.

Exemple 8

5g d'un tissu de laine de poids surfacique de 120 g/m² ont été imprégnés à l'aide d'un foulard avec une solution aqueuse contenant de la β -cyclodextrine (150 g/l), de l'acide 1,2,3,4-butanetétracarboxylique (100 g/l et de l'hypophosphite de sodium [hydrate] (60 g/l). Le taux d'emport a été de 100%. Le tissu a été séché pendant 3 minutes à 90°C, puis traité pendant 5 minutes à 195 °C, lavé abondamment à l'eau et séché. Le gain de poids sec du tissu a été de 20 %.

Exemple 9

5g d'un tissu de polyester hydrolysé de poids surfacique de 130 g/m² ont été imprégnés à l'aide d'un foulard avec une solution aqueuse contenant de la β -cyclodextrine (100 g/l), de l'acide citrique (100 g/l) et de l'hydrogénophosphate de sodium [12-hydrate] (30 g/l). Le taux d'emport a été de 90 %. Le tissu a été séché pendant 3 minutes à 90°C, puis traité pendant 5 minutes à 190°C, lavé abondamment à l'eau et séché. Le gain de poids sec du tissu a été de 19 %.

Exemple 10

5g d'un tissu de polyester de poids surfacique de 100 g/m² ont été imprégnés à l'aide d'un foulard avec une solution aqueuse contenant de la β -cyclodextrine (100 g/l), de l'acide citrique (100 g/l) et de l'hydrogénophosphate de sodium [12-hydrate] (30 g/l). Le taux d'emport a été de 32 %. Le tissu a été séché pendant 3 minutes à 90 °C, puis traité pendant 5 minutes à 190°C, lavé abondamment à l'eau et séché. Le gain de poids sec

du tissu a été de 6 %.

Exemple 11

5g d'un tricot de polyacrylonitrile de poids surfacique de 300 g/m² ont été imprégnés à l'aide d'un foulard avec une solution aqueuse contenant de la β -cyclodextrine (100g/l), de l'acide citrique (100 g/l) et de l'hydrogénophosphate de sodium [12-hydrate] (30 g/l). Le taux d'emport a été de 90 %. Le tissu a été séché pendant 7 minutes à 90 °C, puis traité pendant 5 minutes à 180 °C, lavé abondamment à l'eau et séché. Le gain de poids sec du tissu a été de 8 %.

Exemple 12

Cet exemple illustre les propriétés adsorbantes des tissus fonctionnalisés avec la β -cyclodextrine selon le procédé de l'invention. Il est connu que les cyclodextrines sont capables de former des complexes d'inclusion avec la phénolphtaleine. Six échantillons de tissus fonctionnalisés avec la β -cyclodextrine selon le procédé de l'invention, de masse connue et contenant différentes quantités de β -cyclodextrine ont été placés dans des solutions de phénolphtaleine de concentration connue. La variation de la concentration en phénolphtaleine libre dans chaque solution (A_0-A_{96}) a été mesurée par spectroscopie dans la région visible à 552,4nm après 96 heures. Les changements de concentration de phénolphtaleine exprimés par la variation de la densité optique par gramme de tissu fonctionnalisé sont présentés dans le tableau ci-dessous:

Taux en poids de β -cyclodextrine fixée sur le tissu (%)	0	1,8	3,6	5,4	6,0	6,6
A_0-A_{96} /g de tissu	0,5	1,3	1,8	2,2	2,4	2,6

Le taux de cyclodextrine fixé sur les textiles a été mesuré par la différence en gain de poids sec entre un tissu traité par un mélange cyclodextrine/acide poly(carboxylique)/catalyseur, et un tissu traité par un mélange acide poly(carboxylique)/catalyseur.

Exemple 13

Cet exemple illustre l'utilisation des matériaux textiles de l'invention qui ont été obtenus par le procédé de l'invention en tant que textiles ayant des propriétés répulsives vis-à-vis des moustiques. Le diéthyltoluamide (DEET) est un répulsif synthétique actif contre les moustiques bien connu et couramment utilisé. Trois échantillons de tissu de coton, de poids connu, fonctionnalisés avec les cyclodextrines et obtenus selon le procédé de l'invention, à l'aide d'acide citrique, d'hydrogénophosphate de sodium [12 hydrate] et des α -, β - et γ -cyclodextrines ont été placés dans des solutions de DEET de concentration connue. L'adsorption du DEET sur les matériaux textiles a été déterminé par la mesure du changement de l'absorbance à 270nm de la solution initiale après 96 heures. Les résultats sont présentés dans le tableau ci-dessous :

Echantillon	Type de cyclodextrine utilisé pour la fonctionnalisation	Gain de poids après la fonctionnalisation (%)	$A_0 - A_{96}$ / g de tissu
1	α -cyclodextrine	14	0,24
2	β -cyclodextrine	15	0,36
3	γ -cyclodextrine	15	0,34

Les échantillons cités ci-dessus ont été testés avec succès, en tant que textiles répulsifs actifs contre les moustiques. Les propriétés répulsives des tissus ont été évaluées après imprégnation de DEET suivi des traitements suivants: vieillissement par exposition à l'air libre pendant plusieurs semaines, irradiation au moyen d'une lampe U.V, élévation en température, lavage à l'eau. Dans certains cas, le témoin à base de coton non fonctionnalisé avec une cyclodextrine, simplement imprégné avec du DEET et ayant subi un traitement identique, avait perdu 100 % de son efficacité, tandis que les tissus de la présente invention qui ont été imprégnés

avec du DEET ont gardé 100% de leur efficacité répulsive vis-à-vis des moustiques.

REVENDEICATIONS

1. Procédé de traitement d'une fibre ou d'un matériau à base de fibres tel que un fil, un matériau textile, tissé, tricoté ou non tissé, un papier, un cuir ou un matériau à base de fibres de bois en vue d'améliorer ses propriétés d'adsorption, caractérisé par les opérations successives suivantes sur ladite fibre ou ledit matériau :
- 5
- a) application d'un mélange solide de cyclodextrine(s) et/ou de dérivé(s) de cyclodextrine(s), et/ou de complexe(s) d'inclusion de cyclodextrine(s) et/ou de dérivé(s) de cyclodextrine(s) d'au moins un acide poly(carboxylique) et/ou d'au moins un anhydride d'acide poly(carboxylique) et éventuellement d'un catalyseur ;
- 10
- b) chauffage à une température comprise entre 150°C et 220°C ;
- c) lavage à l'eau ; et
- 15
- d) séchage.
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'application du mélange solide est obtenue par imprégnation de la fibre ou du matériau à base de fibres avec une solution aqueuse de cyclodextrine(s) et/ou de dérivé(s) de cyclodextrine(s) et/ou de complexe(s) d'inclusion de cyclodextrine(s) et/ou de dérivé(s) de cyclodextrine(s), d'au moins un acide poly(carboxylique) et/ou d'au moins un anhydride d'acide polycarboxylique et éventuellement d'un catalyseur et par séchage de la fibre imprégnée ou du matériau à base de fibre imprégné.
- 20
3. Procédé selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce que la fibre ou le matériau à base de fibres est séché à une température comprise entre 40°C et 150°C, de préférence, sensiblement égale ou égale à 110°C avant l'opération de chauffage proprement dit, à une température comprise entre 150°C et 220°C.
- 25
4. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que l'acide poly(carboxylique) et l'anhydride d'acide poly(carboxylique) sont choisis parmi les acides poly(carboxyliques) et les anhydrides d'acide poly(carboxylique) suivants : les acides poly(carboxyliques) acycliques saturés et insaturés ; cycliques saturés et insaturés ; aromatiques, les acides
- 30

hydroxypoly(carboxyliques), l'acide citrique, l'acide poly(acrylique), l'acide poly(méthacrylique), l'acide 1, 2, 3, 4-butanetétracarboxylique, l'acide maléique, l'acide citraconique, l'acide itaconique, l'acide 1, 2, 3-propanetricarboxylique, l'acide aconitique, l'acide all-cis-1, 2, 3, 4-cyclopentanetétracarboxylique, l'acide méllitique, l'acide oxydisuccinique, l'acide thiodisuccinique.

5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que le catalyseur est choisi parmi les dihydrogénophosphates, les hydrogénophosphates, les phosphates, les hypophosphites, les phosphites de métaux alcalins, les sels de métaux alcalins des acides polyphosphoriques, les carbonates, les bicarbonates, les acétates, les borates, les hydroxydes de métaux alcalins, les amines aliphatiques et l'ammoniaque, et de préférence, parmi l'hydrogénophosphate de sodium, le dihydrogénophosphate de sodium et l'hypophosphite de sodium.

6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que la cyclodextrine est choisie parmi l' α -cyclodextrine, la β -cyclodextrine et la γ -cyclodextrine et en ce que les dérivés de cyclodextrine sont choisis parmi les dérivés hydroxypropyl méthylés ou acétylés de l' α -cyclodextrine, de la β -cyclodextrine et de la γ -cyclodextrine et les complexes d'inclusion desdites cyclodextrines ou desdits dérivés de cyclodextrine(s).

7. Fibre ou matériau à base de fibres obtenu(e) de préférence selon le procédé de l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que, la fibre ou les fibres du matériau à base de fibres étant choisies parmi les fibres comportant une fonction hydroxyle et/ou une fonction amine, la fibre ou les fibres dudit matériau à base de fibres sont liées par liaison covalente, du type amide ou ester, à au moins une molécule de cyclodextrine et/ou de dérivé de cyclodextrine et/ou d'un complexe d'inclusion de cyclodextrine ou de dérivés de cyclodextrine ou à un copolymère linéaire et/ou ramifié et/ou réticulé composé de cyclodextrine(s) et/ou de dérivés de cyclodextrine(s) et/ou de complexes d'inclusion de cyclodextrine ou de dérivés de cyclodextrine et dont la structure comporte la répétition d'un motif de formule générale :



avec n supérieur ou égal à 1 et dans lesquelles :

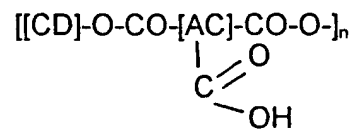
- [Cell] représente la chaîne macromoléculaire d'une fibre cellulosique naturelle ou artificielle ;

- [Kér] représente la chaîne macromoléculaire d'une fibre protéique naturelle ou artificielle ;

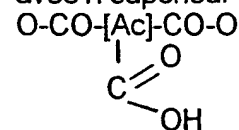
-O-CO-[Ac]-CO-O représente la chaîne moléculaire d'un acide poly(carboxylique) dont au moins deux fonctions acide carboxylique ont subi une estérification ou une amidation et qui porte de préférence, au moins une fonction acide carboxylique n'ayant pas subi de réaction d'estérification ou d'amidation ; et

- [CD] représente la structure moléculaire de l' α -cyclodextrine, la β -cyclodextrine, la γ -cyclodextrine ou un dérivé de cyclodextrine(s), de préférence, un dérivé hydroxypropyl méthylé ou acétylé de l' α -cyclodextrine, de la β -cyclodextrine ou de la γ -cyclodextrine ou d'un complexe d'inclusion desdites cyclodextrines ou desdits dérivés de cyclodextrine.

8. Fibre ou matériau à base de fibres obtenu(e), de préférence, selon le procédé de l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que ladite fibre ou les fibres dudit matériau sont au moins partiellement enrobées d'un copolymère réticulé composé de cyclodextrine(s) et/ou de dérivés de cyclodextrine(s) et d'au moins un acide poly(carboxylique) dont la structure comporte la répétition d'un motif de la formule générale :



avec n supérieur ou égal à 1 et dans lesquelles :



représente la chaîne moléculaire d'un acide poly(carboxylique) dont au moins deux fonctions acide carboxylique ont subi une estérification ou d'amidation et qui porte de préférence, au moins une fonction acide carboxylique n'ayant pas subi de réaction d'estérification ou d'amidation ; et

[CD] représente la structure moléculaire de l' α -cyclodextrine, la β -cyclodextrine, la γ -cyclodextrine ou un dérivé de cyclodextrine(s), de préférence, un dérivé hydroxypropyl méthylé ou acétylé de l' α -cyclodextrine,

de la β -cyclodextrine ou de la γ -cyclodextrine, d'un complexe d'inclusion desdites cyclodextrines ou desdits dérivés de cyclodextrine.

9. Fibre ou matériau à base de fibres selon la revendication 7 ou 8, caractérisé en ce que l'acide poly(carboxylique) est choisi parmi les acides poly(carboxyliques) acycliques saturés et insaturés ; cycliques saturés et insaturés ; aromatiques, les acides hydroxypoly(carboxyliques), de préférence, l'acide citrique, l'acide poly(acrylique), l'acide poly(méthacrylique), l'acide 1, 2, 3, 4-butanetetracarboxylique, l'acide 1, 2, 3-propanetricarboxylique, l'acide aconitique, l'acide all-cis-1, 2, 3, 4-cyclopentanetétracarboxylique, l'acide méllittique, l'acide oxydisuccinique, l'acide thiodisuccinique.

10. Fibre ou matériau à base de fibres selon l'une quelconque des revendications 7 à 9 caractérisé en ce qu'il contient un agent insecticide ou répulsif formant un complexe avec les molécules de cyclodextrine(s) et/ou de dérivés de cyclodextrine(s).

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE

CIB 7 D06M15/03 D06M13/192 D21H17/24 D21H17/15 D21H17/43
 C14C11/00 D06M16/00 D06M15/263

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 D06M D21H C14C

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	US 5 098 793 A (ROHRBACH RONALD P ET AL) 24 mars 1992 (1992-03-24) colonne 5, ligne 20 - ligne 30 colonne 6, ligne 64 - colonne 7, ligne 28	1,4,6
A	TAO W Y ET AL: "FUMARIC ACID AS AN ADHESION PROMOTER IN RAYON/NYLON COMPOSITE FIBERS" TEXTILE RESEARCH JOURNAL, US, TEXTILE RESEARCH INSTITUTE, PRINCETON, N.J., vol. 63, no. 3, page 162-170 XP000360492 ISSN: 0040-5175 le document en entier	1

— / —

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

*** Catégories spéciales de documents cités:**

"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date

"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)

"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens

"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

26 mai 2000

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

07/06/2000

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale
 Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Blas, V

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Numéro international No

PCT/FR 00/00378

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	DENTER U ET AL: "VERFAHRENSTECHNISCHE METHODEN ZUR PERMANENT FIXIERUNG VON CYCLODEXTRINDERIVATEN AUF TEXTILEN OBERFLAECHE" TEXTILVEREDLUNG, CH, THURGAUER TAGBLATT, WEINFELDEN, vol. 32, no. 1/02, page 33-39 XP000688236 ISSN: 0040-5310 le document en entier	1
A	DE 195 20 967 A (CONSORTIUM ELEKTROCHEM IND) 12 décembre 1996 (1996-12-12) cité dans la demande le document en entier	1
A	EP 0 488 294 A (MITSUBISHI RAYON CO) 3 juin 1992 (1992-06-03) le document en entier	10
A	EP 0 251 132 A (SHIBANAI ICHIRO) 7 janvier 1988 (1988-01-07) le document en entier	10

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)		Date de publication
US 5098793	A	24-03-1992	AUCUN		
DE 19520967	A	12-12-1996	AUCUN		
EP 0488294	A	03-06-1992	JP	2952613 B	27-09-1999
			JP	4245978 A	02-09-1992
			JP	4202854 A	23-07-1992
			US	5238682 A	24-08-1993
EP 0251132	A	07-01-1988	JP	63006196 A	12-01-1988
			AU	599669 B	26-07-1990
			AU	7472487 A	07-01-1988
			DE	3765029 D	25-10-1990

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☐ BLACK BORDERS

☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES

☒ FADED TEXT OR DRAWING

☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING

☐ SKEWED/SLANTED IMAGES

☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS

☐ GRAY SCALE DOCUMENTS

☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT

☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.